

FILM ADHESIVE

Patent Number: JP5331424
Publication date: 1993-12-14
Inventor(s): OKUGAWA YOSHITAKA; others: 02
Applicant(s):: SUMITOMO BAKELITE CO LTD
Requested Patent: ☐ JP5331424
Application Number: JP19920144182 19920604
Priority Number(s):
IPC Classification: C09J7/00 ; C09J7/02 ; C09J179/08
EC Classification:
Equivalents:

⑥

Abstract

PURPOSE:To provide the film adhesive containing a polyimide resin having a specific structure as a main component, excellent in low water absorption, heat resistance and adhesive force to silicon substrates and metals, capable of adhering at a low temperature in a short time, and suitable as a material for mounting semiconductors.

CONSTITUTION:The film adhesive is produced by applying an adhesive to the surface of a film, the adhesive containing an imide resin as a main component. The imide resin is produced by reacting (A) 3,3',4,4'-(diphenyl sulfone) tetracarboxylic dianhydride of formula I, (B) an arbitrary other acid component (e.g. a dicarboxylic acid such as phthalic anhydride), (C) bis-4-(aminophenoxy)phenyl sulfone of formula II [preferably bis-4-(4-aminophenoxy)phenyl sulfone], (D) alpha,omega-bis(3-aminopropyl) polydimethylsiloxane of formula III, and (E) an arbitrary other amine component (e.g. p-phenylenediamine) in ratios of $A/(A+B) \geq 0.7$, $(C+D)/(C+D+E) \geq 0.7$ and $0.5 \geq D/(C+D+E) \geq 0.05$ and subsequently subjecting the reaction product to an imide ring-closing reaction.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-331424

(43)公開日 平成5年(1993)12月14日

(51)IntCl. ³	機別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 7/00	J H K	6770-4 J		
7/02	J K D	6770-4 J		
179/08	J G E	9285-4 J		
// C 0 8 G 73/10	N T F	9285-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平4-144182	(71)出願人	000002141 住友ベークライト株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号
(22)出願日	平成4年(1992)6月4日	(72)発明者	奥川 良隆 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内
		(72)発明者	吉田 達弘 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内
		(72)発明者	鈴木 敏夫 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内

(54)【発明の名称】 フィルム接着剤

(57)【要約】

【構成】 3,3',4,4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物とビス-4-(アミノフェノキシ)フェニルスルフォンおよび α,ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサンとを反応させてイミド閉環せしめたポリイミド樹脂が主成分であるフィルム接着剤。

【効果】 低沸点の有機溶剤に可溶である特定構造の完全にイミド化されたポリイミド樹脂を主成分とするフィルム接着剤は、低吸水性と耐熱性に優れ、加熱時の揮発分発生がなく、不純物レベルが低く、極めて短時間に接着可能であり、接着作業性、接着部の寸法精度に優れ、信頼性が高く、半導体実装材料として工業的に極めて利用価値が高い。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 3,3',4,4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物とビス-4-(アミノフェノキシ)フェニルスルフォンおよび α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサンとを反応させてイミド閉環せしめたポリイミド樹脂が主成分であるフィルム接着剤。

【請求項2】 4,4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物 a モル、他の酸成分 b モル、ビス-4-(アミノフェノキシ)フェニルスルフォン c モル、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン d モル、他のアミン成分 e モルを $a / (a + b) \geq 0.7$ 、 $(c + d) / (c + d + e) \geq 0.7$ かつ $0.5 \geq d / (c + d + e) \geq 0.05$ の割合とした請求項1記載のフィルム接着剤。

【請求項3】 ビス-4-(アミノフェノキシ)フェニルスルフォンがビス-4-(4-アミノフェノキシ)フェニルスルフォンである請求項1又は請求項2記載のフィルム接着剤。

【請求項4】 請求項1、請求項2又は請求項3記載の接着剤が耐熱性フィルム基材の片面又は両面に施されたフィルム接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、低吸水性と耐熱性に優れたエレクトロニクス用途、特に半導体実装材料として適したシリコン基板や金属に対する接着力が優れ、低温短時間で接着可能なフィルム接着剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体チップが高機能大容量化によって大型化する一方、パッケージの大きさはプリント回路設計上の制約、電子機器小型化の要求などから従来と変わらない、あるいはむしろ小さな外形を要求されている。この傾向に対応して半導体チップの高密度化と高密度実装に対応した新しい実装方式が幾つか提案されている。一つはメモリー素子に提案されているダイ・パッドのないリードフレームの上にチップを載せるCOI（チップ・オン・リード）構造とその発展形であるチップの上にリードを載せるLOC（リード・オン・チップ）構造である。一方論理素子には電源、グランドを別フレームにし、さらに放熱のための金属プレートが多層化した多層リードフレーム構造がある。これらによるとチップ内配線やワイヤー・ボンディングの合理化、配線短縮による信号高速化、消費電力の増大に伴って発生する熱の放散等と素子サイズの小型化を図ることができる。

【0003】この新しい実装形態では、半導体チップとリードフレーム、リードフレームとプレート、リードフレーム同士など同種異種材質の接着界面が存在し、その接着信頼性が素子の信頼性に非常に大きな影響を与え

る。素子組立作業時の工程温度に耐える信頼性は勿論のこと、吸湿時、湿熱時などの接着信頼性である。さらに接着作業性も重要な項目である。

【0004】従来、これらの接着にはペースト状の接着剤や耐熱性基材に接着剤を塗布したものが使用されていた。エポキシ樹脂系、アクリル樹脂系、ゴムフェノール樹脂系の熱硬化性樹脂が接着剤として使用されているが、イオン性不純物が多い、加熱硬化に高温長時間を必要とし生産性が悪い、加熱硬化時に多量の揮発分が発生しリードを汚染する、吸湿性が高い、など高信頼性接着剤としての要求を満たしているとは言い難く、満足できる材料が見当たらない。

【0005】一方、耐熱性の熱圧着可能なフィルム接着剤についてはいくつか知られており、例えば、特開平1-282283号公報には、ポリアミドイミド系やポリアミド系のホットメルト接着剤、特開昭58-157190号公報には、ポリイミド系接着剤によるフレキシブル印刷回路基板の製造法、特開昭62-235382号、特開昭62-235383号及び特開平2-15663号公報には、熱硬化性のポリイミド系フィルム接着剤に関する記述がなされている。ところが、ポリアミド系やポリアミドイミド系樹脂は、アミド基の親水性のために吸水率が大きくなるという欠点を有し、信頼性を必要とするエレクトロニクス用途としての接着剤に用いるには限界があった。また熱硬化性のポリイミド系フィルム接着剤は、熱圧着条件が、275℃、50kgf/cm²、30分間であったり、半硬化状態のものを高温で長時間硬化させたりすることが必要で、また硬化時に縮合水が発生するなど、熱や圧力、水の影響などに鋭敏な電子部品や、量産性を必要とされる用途のフィルム接着剤としては充分なものとはいえなかった。このような理由で、新しい実装形態に適した接着剤の開発が求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低温短時間で接着可能な低吸水性と耐熱性に優れたフィルム接着剤を得るべく鋭意研究を重ねた結果、特定構造のポリイミド樹脂が上記課題を解決することを見出し、本発明に到達したものである。

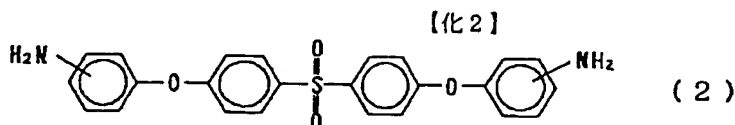
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、3,3',4,4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物とビス-4-(アミノフェノキシ)フェニルスルフォンおよび α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサンとを反応させてイミド閉環せしめたポリイミド樹脂が主成分であるフィルム接着剤である。

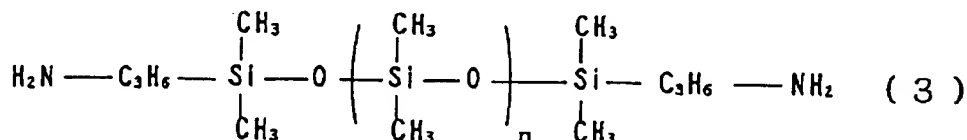
【0008】本発明のポリイミド樹脂を得るのに用いる3,3',4,4'-ジフェニルスルフォンテトラカルボン二無水物（以下DSDAと略す）は式（1）、ビス-4-(アミノフェノキシ)フェニルスルフォンは式（2）、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン（以下A

PPSと略す)は式(3)で表わされるものである。式(2)で表されるアミンは、アミノ基の置換位置によりビス-4-(4-アミノフェノキシ)フェニルスルフォン(以下BAPSと略す)とビス-4-(3-アミノフェノキシ)フェニルスルフォン(以下BAPSMと略す)があり、耐熱性の点からはBAPSの使用が好ましい。

【0009】



【化3】



【0010】本発明では、上記DSDAと併用して3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、2,2'-ビス(4-(3,4-ジカルボキシフェニル)フェニル)プロパン二無水物などのテトラカルボン酸二無水物、さらには分子量調節剤として無水フタル酸などのジカルボン酸無水物を使用することができる。

【0011】また α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、BAPS、BAPSMと併用して、例えば1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2'-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルフォン、3,3'-ジアミノジフェニルスルフォン、2,2'-ビス-4-アミノフェニルヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス-4-アミノフェノキシフェニルヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,4-ジアミノトルエンなどのジアミンを使用することができる。

【0012】本発明において、酸成分DSDAと、アミン成分APPS、BAPS、BAPSMの各々のモル比は、以下の各式の範囲にあることが重要である。[DSDA] = aモル、[他の酸性分] = bモル、[BAPS] + [BAPSM] = cモル、[APPS] = dモル、[他のアミン成分] = eモルとすると

$$a / (a + b) \geq 0.7$$

$$(c + d) / (c + d + e) \geq 0.7$$

$$0.5 \geq d / (c + d + e) \geq 0.05$$

モル比が上記の範囲にないと耐熱性が著しく劣る、あるいはガラス転移温度が極めて低くなり高温時の特性が劣化する、あるいは有機溶剤に対する溶解性が低下するなど、好ましくない。特に必須成分であるDSDAが酸成分の70モル%より少ないと、得られるポリイミド樹脂が有機溶剤に溶解しなくなり、またガラス転移温度が低くなり接着作業性が著しく劣って好ましくない。またAPPSが50モル%を越えると、今度は逆にガラス転移温度が低くなり耐熱性が著しく劣るようになる。また、APPSが5モル%より少ないと、イミド化後、有機溶剤に対する溶解力が劣り、被着剤への塗れが悪くなって短時間での接着が困難になる等の現象が顕著となり、また吸水率が1%以上と高くなるため、本発明の目的に適さない。

【0013】本発明で使用するAPPSは、式(3)におけるnの値が0~10のものが好ましく、n=4~10のもの、あるいはn=0とn=4~10のモノマーを混合して用いることが特に接着性を重視する用途では好ましい。

【0014】重縮合反応における酸無水物成分とアミン成分のモル比は、得られるポリイミド酸の分子量を決定する重要な因子である。ポリマーの分子量と物性、特に数平均分子量と機械的性質の間に相関があることは良く知られている。数平均分子量が大きいほど機械的性質が優れている。従って、接着剤として実用的に優れた強度を得るためには、ある程度高分子量であることが必要である。本発明では、酸成分とアミン成分の当量比rが

$$0.950 \leq r \leq 1.02 \quad \text{より好ましくは、} 0.975 \leq r \leq 1.02$$

の範囲にあることが好ましい。ただし、r = [全酸成分の当量数] / [全アミン成分の当量数] である。rが0.950未満では、分子量が低くて脆くなるため接着力が弱くなる。また1.02を越えると、未反応のカルボン酸が加

熱時に脱炭酸してガス発生、発泡の原因となり好ましくない。

【0015】テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、非プロトン性極性溶媒中で公知の方法で行われる。非プロトン性極性溶媒は、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、テトラヒドロフラン(THF)、ジグライム、シクロヘキサノン、1,4-ジオキサンなどである。非プロトン性極性溶媒は、一種類のみ用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。この時、上記非プロトン性極性溶媒と相溶性がある非極性溶媒を混合して使用しても良い。トルエン、キシレン、ソルベントナフサなどの芳香族炭化水素が良く使用される。混合溶媒における非極性溶媒の割合は、30重量%以下であることが好ましい。非極性溶媒が30重量%以上では反応溶媒の溶解力が低下しポリアミク酸が析出する恐れがあるためである。

【0016】このようにして得たポリアミク酸溶液を続いて有機溶剤中で加熱脱水環化してイミド化しポリイミドにする。イミド化反応によって生じた水は閉環反応を妨害するため、水と相溶しない有機溶剤を系中に加えて共沸させてディーン・スターク(Dean-Stark)管などの装置を使用して系外に排出する。水と相溶しない有機溶剤としてはジクロロベンゼンが知られているが、エレクトロニクス用としては塩素成分が混入する恐れがあるので、好ましくは前記芳香族炭化水素を使用する。また、イミド化反応の触媒として無水酢酸、 β -ピコリン、ピリジンなどの化合物を使用することは妨げない。

【0017】本発明において、イミド閉環は程度が高いほど良く、イミド化率が低いと接着時の熱でイミド化が起こり水が発生して好ましくないため、95%以上、より好ましくは98%以上のイミド化率が達成されていることが望ましい。

【0018】本発明では得られたポリイミド溶液はそのまま用いても良いが、該ポリイミド溶液を貧溶媒中に投入してポリイミド樹脂を再沈析出させて未反応モノマを取り除いて精製することが好ましい。精製、濾過、乾燥したポリイミド樹脂は再び有機溶剤に溶解してワニスとする。この時使用する溶剤は反応溶媒と同じでも良いが、塗布乾燥工程の作業性を考え、沸点の低い、好ましくは沸点が200℃以下の溶剤を選択することが好ましい。200℃以下の溶剤として、本発明ではケトン系溶剤としてアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンを、エーテル系溶剤として1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグライムを挙げることができる。これらの溶剤は単独で使用しても良いし、2種以上を混合して用いることもできる。アミド系溶剤のN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドは沸点200℃以下であるが、ポリイミドとの相互作用が強く、乾燥には200℃以

上の高温を必要とし、また吸湿性が高いためワニス塗布時にフィルムが白化するのでその使用は好ましくない。

【0019】ポリイミド樹脂ワニスには、表面平滑性を出すための平滑剤、レベリング剤、脱泡剤などの各種添加剤を必要に応じて添加することができる。また、溶剤の蒸発速度を調節するために均一に溶解する範囲で芳香族炭化水素系溶剤を使用することもできる。

【0020】本発明において、ポリイミド樹脂をフィルム接着剤とするには、通常はポリイミド樹脂溶液(ワニス)を流延あるいは塗布して得られ、例えば、ロールや金属シート、ポリエステルシートなどの離型シートの上にフローコーター、ロールコーターなどによりフィルムを形成させ、加熱・乾燥後剥離してフィルム接着剤としたり、耐熱性フィルム基材を支持体として用い、その片面又は両面に同様にフィルム層を形成させ、支持体と共にフィルム接着剤とするなどの方法で得ることができる。

【0021】本発明において使用する耐熱性フィルム基材は、ポリイミド樹脂フィルムが熱膨張係数が小さく温度変化に対する寸法安定性に優れていること、可撓性に富み取扱い易いこと、本発明の接着樹脂との密着力が優れている点で好ましい。特に、ガラス転移温度が350℃以上のポリイミド樹脂は、フィルム接着剤としての性能と接着層であるポリイミド樹脂ワニスを塗布乾燥する工程での作業性、安定性の点で優れている。

【0022】接着ワニスの基材フィルムへの塗布乾燥は、熱風乾燥炉とフローコーターやロールコーターを組み合わせた装置などを用いることができる。ポリイミド樹脂ワニスを塗工後、熱風乾燥炉に導きポリイミド樹脂ワニスの溶剤を揮散させるに十分な温度と風量でもって乾燥する。

【0023】本発明のフィルム接着剤の使用方法是特に限定されるものではないが、所定の形状に切断して加熱したヒートブロックで熱圧着して接着するなど、接着テープとして使用することができる。

【0024】

【作用】本発明のフィルム接着剤は、低沸点の有機溶剤に可溶である特定構造の完全にイミド化されたポリイミド樹脂を主たる構成成分とすることを特徴とする。接着剤のポリイミド樹脂は再沈精製することによって極めて低いイオン性不純物レベルを達成できるとともに、低沸点の溶剤を使用しイミド化されていることを合わせて加熱時の発生ガスをほぼ完全に無くすることができる。

【0025】また、低吸水性と耐熱性に優れ、化学反応を伴う熱硬化性接着剤に比べると極めて短時間に接着可能である。テープ状に加工することにより、接着作業性、接着部の寸法精度を優れたものにすることができ、以下実施例により本発明を詳細に説明するが、これらの実施例に限定されるものではない。

【0026】

【実施例】

(実施例1) 乾燥窒素ガス導入管、冷却器、温度計、攪拌機を備えた四口フラスコに、脱水精製したNMP 900 gとキシレン210 gを入れ、窒素ガスを流しながら10分間激しくかき混ぜる。次にBAPS 60.5503 g (0.140モル)と α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン (APPS) 43.5000 g (平均分子量870, 0.050モル)、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン (APPS, $n=0$) 2.4852 g (0.010モル)を投入し、系を均一になるまでかき混ぜる。均一に溶解後、系を氷水浴で5℃に冷却し、DSDA 61.9203 g (0.199モル)を粉末状のまま15分間かけて添加し、その後3時間攪拌を続けた。この間フラスコは5℃に保った。

【0027】その後、窒素ガス導入管と冷却器を外し、キシレンを満たしたディーン・スターク管をフラスコに装着した。油浴に代えて系を200℃に加熱し発生する水を系外に除いた。5時間加熱したところ、系からの水の発生は認められなくなった。冷却後この反応溶液を大量のメタノール中に投入しポリイミド樹脂を析出させた。固形分を濾過後、80℃で12時間減圧乾燥し溶剤を除いた。KBr錠剤法で赤外吸収スペクトルを測定したところ、環状イミド結合に由来する $5.6\mu\text{m}$ の吸収を認めたが、アミド結合に由来する $6.06\mu\text{m}$ の吸収を認めることはできず、この樹脂は100%イミド化していることが確かめられた。このようにして得たポリイミド樹脂151.8 g (収率90.1%)をシクロヘキサノン/ジグライム (50/50 W/W%)に溶解し、固形分20%のポリイミド樹脂ワニスを調製した。

【0028】このポリイミド樹脂ワニスを鏡面研磨したステンレス板に塗布し、熱風循環式乾燥機で120℃で0.5時間乾燥後、ステンレス板から剥離した。このフィルムの四周を鉄枠に固定して220℃で1時間加熱乾燥した。冷却後フィルムの厚みを測定したところ $26\mu\text{m}$ であった。得られたフィルムは室温では全く粘着性を示さずタックフリーであった。

【0029】このフィルムを42合金のプレートにヒートブロックで熱プレスして試験片を作製した。接着条件は

310℃2秒間熱圧着し、圧を開放後310℃で30秒間アニールした。接着面にかかる圧力は、ゲージ圧力と接着面積から計算の結果 $4\text{kgf}/\text{cm}^2$ であった。この試験片の180度ピール強度は $1.97\text{kgf}/\text{cm}$ であり、優れた接着力を示した。破断面は接着樹脂層が凝集破壊し、発泡は全く認められなかった。他の性能も含めた結果を第1表に示す。

【0030】(実施例2) 実施例1で得たポリイミド樹脂をリバースロールコーターでポリイミドフィルム(ユービレックスSGA、宇部興産(株)製)に両面塗布し、両面接着テープを得た。乾燥温度は最高210℃で乾燥時間10分であった。この接着テープを実施例1と同じ条件で42合金のプレートに熱接着した。180度ピール試験の結果、発泡などのトラブルは無く、 $1.84\text{kgf}/\text{cm}$ の強度を示した。

【0031】(実施例3) 実施例1と同様に、BAPSM 56.2253 g (0.130モル)とAPPS 60.9000 g (平均分子量870, 0.070モル)とDSDA 71.5124 g (0.200モル)とからポリアミック酸を調製し、さらに加熱してイミド化した。これを実施例1と同様にメタノールで再沈後、ポリイミドフィルムに塗布してフィルム接着剤を作成した。このポリイミド樹脂およびフィルム接着剤の評価結果を第1表に示す。

【0032】(実施例4~6) 実施例1と同様の方法にて、第1表に示した酸とアミン成分の種類と割合でポリイミド樹脂ワニスを調製してフィルム接着剤を作成した。これらの性能を第1表に示す。

【0033】なお、第1表で、配合の数値はそれぞれの成分中の配合当量比であり、吸水率は85℃85%RHの環境下で500時間(HH-500)処理後の飽和吸水率を、発生ガス、発生水分は250℃で15分間加熱した時に発生するガスをGC-MS法で、水分はカール・フィッシャー法でそれぞれ定量した値を示す。溶解性の欄のSは該当する溶媒に溶解することを、Iは溶解しないことを示す。

【0034】

【表1】

表1

項 目		実施例 1	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	
配 合	酸 成 分	D S D A	100	100	100	80	80	
		B P D A				20		
		O D P A					20	
	アミン 成 分	B A P S	70		90	85		
		B A P S M A P P S (M = 870) A P P S (n = 0)	25 5	65 35	8 2	15	60 40	75 35
酸 / アミン当量比 r		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
溶 解 性		ジメチルホルムアミド	S	S	S	S	S	
		シクロヘキサノン	S	S	S	S	S	S
		1, 4 - ジオキサン	S	S	S	S	S	S
		テトラヒドロフラン	S	S	S	S	S	S
		ジブライム	S	S	1	S	S	S
物 性 値		条 件						
吸 水 率		HR-500処理	0.37	0.26	0.33	0.27	0.22	0.24
ガラス転移温度		D S C	239	189	255	248	163	191
引張り強さ		試験速度 5mm/min	3.61	2.37	3.87	3.88	3.30	4.78
伸び率			7.0	12.0	7.8	7.0	6.4	7.3
弾性率			204	154	211	173	181	230
発生ガス		GC-MS法	106	147	180	234	308	248
発生水分		メタルメット-法	0.2	0.23	0.27	0.31	0.23	0.29
接合性能								
条件		温度 / 時間	310/2+30	280/2+30	340/2+30	310/2+30	240/2+30	275/2+30
ピール強度		180° ビール	1.97	1.82	1.91	1.95	2.23	1.80

【0035】（実施例7）実施例1と同様にして、APPS、BAPSMとDSDAを $a/(a+b)=1.00$ 、 $(c+d)/(c+d+e)=1.000$ 、 $d/(c+d+e)=0.700$ で反応した。溶液中で熱イミド化後、再沈精製しポリイミド樹脂を得た。このポリイミド樹脂はシクロヘキサノン/ジグリムの混合溶媒に良く溶解した。鉄枠にはめてフィルムを作成するとき、150℃で乾燥すると垂れ下りがあり、注意が必要であった。ガラス転移温度を測定すると103℃であった。

【0036】（比較例1）実施例1と同様に、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 26.0311g (0.130モル) と

APPS 60.9000g (平均分子量870、0.070モル) と1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物 43.5372g (0.200モル) からポリアミック酸を調製した。さらに加熱イミド化したが、反応が進むに従い樹脂が析出し、可溶性のポリイミド樹脂は得られなかった。

【0037】（比較例2）実施例1と同様に、BAPSM 56.2253g (0.130モル) とAPPS 60.9000g (0.070モル) と3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 64.3171g (0.200モル) とからポリアミック酸を調製し、さらに加熱してイミド化した。再沈精製後シクロヘキサノン/ジグリム混合溶媒に溶解しようと

したが溶解しなかったのでNMPに溶解した。これを実施例2と同様にポリイミドフィルムに塗布した。乾燥条件は、120℃1時間、220℃1時間では接着時に残留溶媒のため気泡が発生するので、さらに、280℃で1時間乾燥した。42合金のプレートに対する接着性の評価では、310℃2秒で圧着したが、ピール強度が0.01kgf/cm以下と全く弱かった。

【0038】（比較例3）実施例1と同様にして、BAPSとDSDAを反応し、ポリイミド樹脂を得た。この時、 $a/(a+b) = 1.000$ 、 $(c+d)/(c+d+e) = 1.000$ 、 $d/(c+d+e) = 0$ である。このポリイミド樹脂はシクロヘキサノンなどの低沸点溶媒には溶解しなかった。NMPには溶解するのでNMPに溶

解してフィルムを得た。180度ピール強度が0.5kgf/cm以上得られるこのフィルムの接着温度は380℃以上であり、またHH-500処理後の吸水率は3.08%と高い値を示した。

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、低吸水性と耐熱性と接着作業性を両立させた信頼性の高いフィルム接着剤を提供することが可能である。特に、不純物レベルが低く、加熱時に発生するガス成分が極めて低いためリードフレームを汚染することがない。また短時間で接着可能であり、半導体実装材料として工業的に極めて利用価値が高い。